第 27 卷 第 1 期　腐蚀科学与防护技术　Vol.27 No.1
2015 年 1 月　CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY　Jan. 2015

微量稀土Sm对AZ91D显微组织和腐蚀性能的影响

刘红霞　梁 金　章 珏　张小联

赣南师范学院 江西省镁合金材料工程技术研究中心 赣州 341000

摘要：利用扫描电镜 (SEM) 结合能谱分析 (EDS)、X射线衍射 (XRD)、腐蚀失重实验、电化学极化曲线等方法，研究了0.1%，0.4%，0.7%和1.0%的Sm对AZ91D合金的微观组织和腐蚀性能的影响，并对其腐蚀机理进行分析。结果表明：随着Sm含量的增加，合金中粗大的枝状第二相 (β-$Mg_{17}Al_{12}$) 逐渐断裂变小，其体积分数下降，因为Sm会结合Al形成颗粒状的Al_2Sm和杆状的Al_3Sm，从而减少晶界处第二相的数量，使第二相呈不连续分布；AZ91D的耐腐蚀性随着Sm加入量的增多，先增加后降低；当Sm加入量为1.0%时，合金的耐腐蚀性与不添加Sm的AZ91D接近；Sm的最佳添加量为0.4%。

关键词：腐蚀失重　Sm　AZ91D　耐腐蚀性

中图分类号：TG172　**文献标识码**：A　**文章编号**：1002-6495(2015)01-0043-06

Effect of Trace Sm Addition on Microstructure and Corrosion Resistance of AZ91D Alloy

LIU Hongxia, LIANG Jin, ZHANG Jue, ZHANG Xiaolian

Magnesium Alloy Materials Engineering Technical Research Center of Jiangxi Province, Gannan Normal University, Ganzhou 341000, China

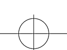
Abstract: The influence of 0.1%, 0.4%, 0.7% and 1.0% Sm addition on microstructure and corrosion property of AZ91D alloy was studied by means of SEM with EDS, XRD, corrosion weight loss test and electrochemical polarization curve *etc*. The results show that with the increasing Sm content, the bulky dendritic second phase (β-$Mg_{17}Al_{12}$) in the alloy becomes finer and the volume fraction of which decreases gradually, whilst Sm may combine with Al to form granular Al_2Sm and rod-shaped Al_3Sm, thereby, cutting down the number of the second phase in grain boundaries, leading to the second phase discontinuous distribute; Sm can improve the corrosion resistance of alloy, but the corrosion resistance firstly increases and later decreases with the increasing Sm content. The corrosion resistance of the alloy with 1.0% Sm is close to the bare AZ91D. The optimum addition amount is 0.4% Sm for the highest corrosion resistance.

Key words: corrosion mass loss, Sm, AZ91D, corrosion resistance

1 前言

镁合金具有质轻、高比刚度、高阻尼，减震降噪能力显著，以及良好的导电导热性能，加工回收时不易产生污染等优点，广泛应用于交通、通讯、航空航天等领域[1]。但是由于镁合金耐腐蚀性能差，从而限制了它的进一步推广和应用，如何提高镁合金的耐腐蚀性能已经成为材料研究领域的热点。目前，提高镁合金耐腐蚀性的研究方法包括表面处理技术、涂层技术、合金化[2-9]。有研究表明[10-16]，稀土元素以及混合稀土对镁合金的腐蚀性能产生影响，如

定稿日期：2014-04-02
作者简介：刘红霞，女，1988年生，硕士生
通讯作者：张小联，E-mail：hongxia19838486@yeah.net，研究方向为高性能稀土镁合金及熔盐电解法制备稀土中间合金
DOI：10.11903/1002.6495.2014.077



La、Pr、Ce、Nd、Y、Ho等。樊昱等[10]研究了La加入到AZ91D合金中对其耐腐蚀性能的影响，结果表明La的加入可以形成一种类网状结构的β相，从而抑制合金的腐蚀；宋雨来等[11]研究了Ho对AZ91D合金腐蚀性能的影响，结果认为Ho能抑制第二相的阴极作用，使自腐蚀电位提高，从而提高了合金的耐腐蚀性能；孟赢等[12]研究了Pr对AZ91压铸镁合金耐腐蚀性能的影响，结果表明Pr的加入可以形成条状的$Al_{11}Pr_3$相和块状的Al_6Mn_6Pr相，提高了合金的耐腐蚀性能，且其耐腐蚀性能与Pr的含量成正比；王浩等[16]研究了Sm对AZ80镁合金腐蚀性能的影响，结果表明：加入0.6%Sm，合金的自腐蚀电位升高，自腐蚀电流密度下降，合金的耐腐蚀性能有所提高。目前，Sm对镁合金性能影响机理的研究还不够成熟，有待进一步研究。

自从1803年钕铁硼磁性材料的发展，导致Nd的价格大幅上涨，而La、Ce、Sm成为了过剩金属，对这些过剩金属的开发利用成为目前研究热点，由于Sm在Mg中的固溶度较大，可以达到5.8%，加之Sm_2O_3是目前单一稀土氧化物中价格最低的，有望大幅降低钐合金的成本，在Mg和铝合金中应用前景十分广阔。本文通过失重腐蚀及电化学方法研究了稀土Sm对AZ91D合金耐腐蚀性能的影响，并确定了Sm在AZ91D镁合金中的最佳加入量。

2 实验方法

实验所用材料为AZ91D、Mg-30%Sm合金。实验前将熔炼炉、合金材料、模具等预热到300 ℃左右，覆盖剂和精炼剂烘干，磨粉备用，实验时通入Ar、134 a保护气体。温度保持在680 ℃左右，待所加的AZ91D合金全部熔化后，升高温度到720 ℃，按实验方案加入Mg-30%Sm，待其全部熔化后，加入精炼剂，除杂，680 ℃下静置30 min，浇注。根据所加Sm的含量 (空白、0.1%、0.4%、0.7%、1.0%) 的不同，依次将合金命名为S0、S0.1、S0.4、S0.7、S1.0。经过等离子体原子发射光谱仪 (ICP-AES) 分析，得到AZ91D合金的实际成分 (质量分数，%) 为：Al 9.6744，Zn 0.7582，Fe＜0.0345，Mn＜0.1901，Si＜0.005，Cu＜0.0094，Mg为余量。S0.1、S0.4、S0.7、S1.0合金中Sm的实际加入量依次为0.0895，0.4102，0.6893，0.9823。

失重实验的试样尺寸为Φ18 mm×3.5 mm，腐蚀环境为5%NaCl溶液，温度为25±0.5 ℃，腐蚀时间分别为1、2、3、4和5 d。将试样依次用金相氧化铝耐水砂纸逐级打磨至1500#，依次用酒精、去离子水进行除油、清洗，超声波清洗干燥后称取质量。腐蚀后的样品经大量蒸馏水冲洗，用铬酸 (20 g/L$AgNO_3$+200 g/L CrO_3) 溶液清洗腐蚀产物，干燥后再次称取质量，用下面的公式来计算样品的腐蚀速率。

$$v = \frac{m_1 - m_2}{s \cdot t} \tag{1}$$

式中：v为金属的腐蚀速率，(g/(m^2·h))；m_1为腐蚀前合金试样的质量，g；m_2为腐蚀后经清洗干燥后试样的质量，g；s为试样的有效工作面积，m^2；t为试样的腐蚀时间，h。

使用FEI-450带能谱分析 (EDS) 的扫描电镜 (SEM) 观察合金的显微组织，并进行相应的成分含量分析。采用D8-Advance-X射线衍射仪 (XRD) 对合金的物相组成进行分析。

采用CS350电化学工作站进行动电位扫描,选择三电极工作体系，以合金试样作为工作电极，饱和甘汞电极为参比电极，铂金电极为辅助电极，5%NaCl溶液为介质，工作面积为1 cm^2，扫描区间为−0.1~0.1 V，扫描速率为2.0 mV·S^{-1}，从阴极向阳极开始扫描。

3 结果与分析

3.1 合金物相组成与微观组成分析

XRD (图1) 分析结果可以看出，AZ91D合金的主要物相组成为α-Mg、β-$Mg_{17}Al_{12}$，添加稀土元素Sm后合金试样的物相组成为α-Mg、β-$Mg_{17}Al_{12}$、Al_2Sm以及Al_3Sm，其中当Sm含量为0.4%和0.7%时，除了形成Al_2Sm外，还会形成另外的一种铝稀土相Al_3Sm。

图2为合金的光学显微组织。图2a中大块的灰色部分为α-Mg基体，黑色的枝状组织为β-$Mg_{17}Al_{12}$，呈现典型的铸态粗大枝状化合物形态。图2b~e为加入Sm后的合金显微组织，从图中可以看出,随着Sm的加入，第二相的体积分数逐渐减小，呈现半连续状态，当Sm含量达到1.0%时，第二相变为碎小的岛状组织均匀的分布在基体中。分析认为，当β相呈

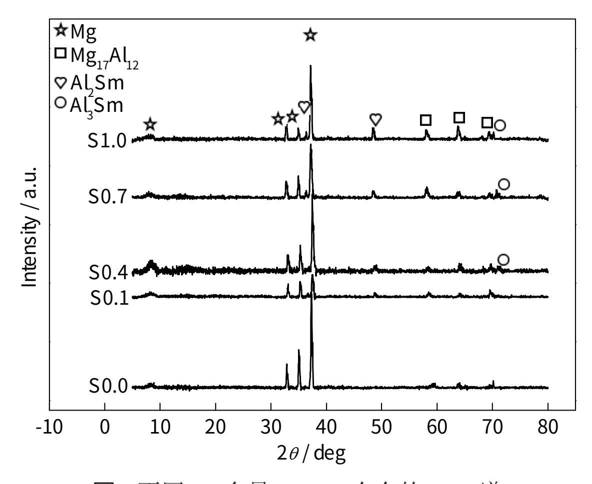


图1 不同Sm含量AZ91D合金的XRD谱

Fig.1 XRD spectra of AZ91D with different Sm content

现不连续状态且体积分数小时，起阴极作用，加速合金的腐蚀；当β相连续、均匀分布且体积分数较大时，起阳极作用，可以抑制腐蚀从一个α晶粒延伸到另一个α晶粒，使镁合金不易受腐蚀，从而提高镁合金的耐腐蚀性能[17-19]。

对所得的各个合金试样进行SEM以及EDS分析，如图3所示。图中黑色部分为α-Mg，β-$Mg_{17}Al_{12}$呈岛状，图中亮白色的组织为Al-Sm相，其中颗粒状为Al_2Sm，杆状为Al_3Sm。影响AZ91D+x%Sm合金腐蚀性能的可能性原因有：(1) Sm含量的不同导致Al-Sm新相的数量、分布不同；(2) 也有可能是过多的Sm消耗了基体中的Al，导致α-Mg基体中的Al含量偏低，从而出现贫铝区，导致合金的耐腐蚀性能下降。由表1中第一个点的各个元素含量的数据可以

表1 不同物相的元素组成

Table 1 Element compositions of different phases

(mass fraction / %)

Point	Mg*K*	Al*K*	Sm*L*
1 (α-Mg)	93.82	6.09	0.09
2 (Al_2Sm)	42.98	56.44	1.08
3 (β-$Mg_{17}Al_{12}$)	61.75	37.69	0.00
4 (Al_3Sm)	54.40	43.37	2.24

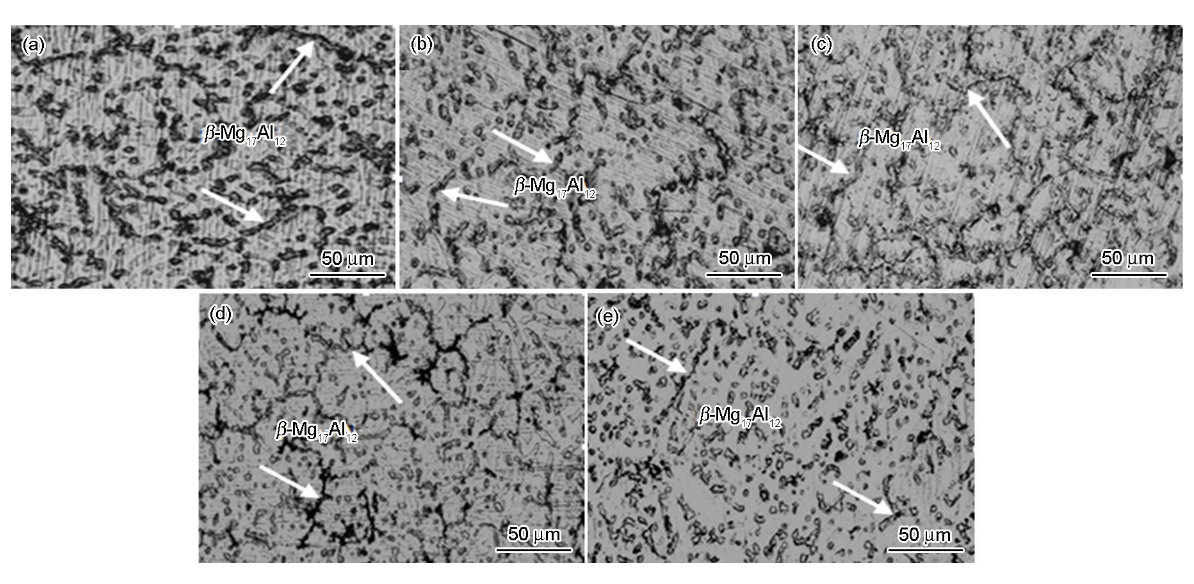


图2 铸态AZ91D+x%Sm合金的光学显微组织

Fig.2 Optical microstructures of AZ91D+x%Sm cast alloys: (a) S0, (b) S0.1, (c) S0.4, (d) S0.7, (e) S1.0

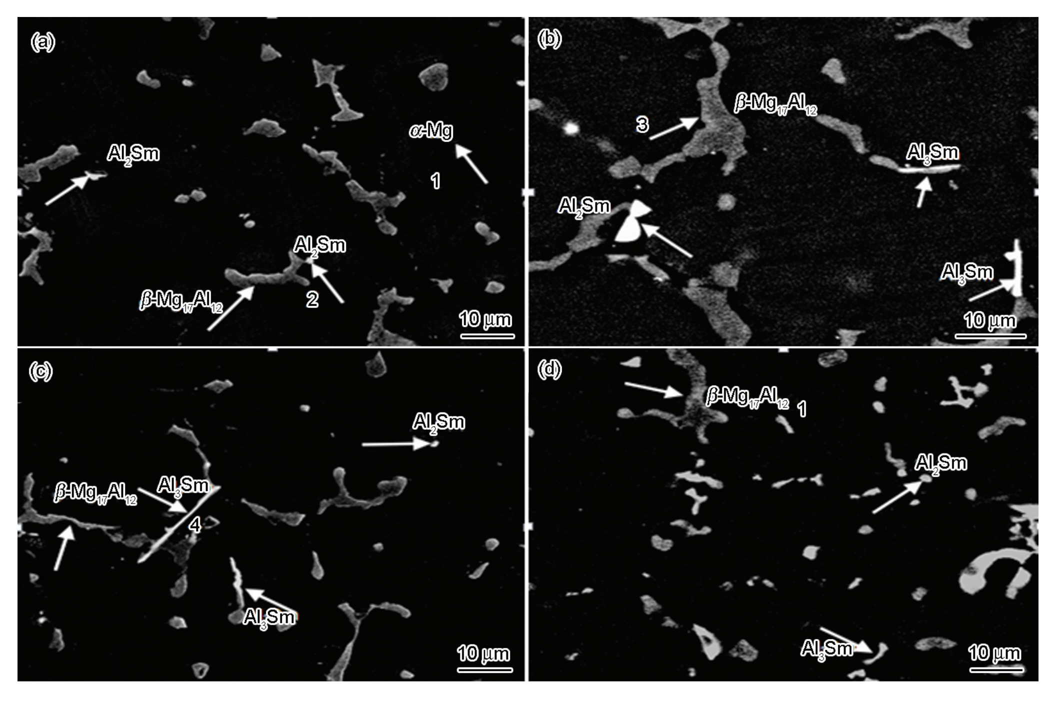


图3 铸态AZ91D+x%Sm系列合金的SEM像

Fig.3 SEM images of AZ91D+x%Sm cast alloys: (a) S0.1, (b) S0.4, (c) S0.7, (d) S1.0

看出，α-Mg基体相中含有少量的Sm，替换了部分Mg，由于Sm的原子半径大于Mg的原子半径，所以Sm替换部分Mg有利于防止原子脱臼[20]。同时在Mg基体中固溶有少量的Sm可形成置换固溶体，因此在AZ91D中加入Sm，能够起到固溶强化的作用，可提高合金的力学性能，并且有研究表明[21]，溶质原子与基体金属之间的原子半径相差越大，固溶强化作用越显著。

图4为S0.4合金的元素面扫描分布图。从扫描结果可以得出：Sm在AZ91D中的分布较均匀，无偏析现象。

3.2 失重速率

根据失重实验结果，得到合金的腐蚀速率与腐蚀时间的关系图，如图5所示。可以看出加入Sm后，AZ91D合金的耐腐蚀性能有了明显的提高。当Sm的加入量达到1.0%时，腐蚀速率与空白合金样接近，耐腐蚀性变差。这可能是由于过量的Sm会消耗α-Mg基体中的Al，导致基体中的Al含量下降，出现贫铝区，导致其耐腐蚀性能下降。合金系列的耐腐蚀性能顺序为：S0.4＞S0.1＞S0.7＞S1.0＞S0.0，由此可见稀土Sm的含量并不是越多越好，少量的Sm就可以提高合金的耐腐蚀性能。由于镁合金在NaCl溶液中的初期腐蚀主要有两方面：(1) 表面钝化膜的形成及增厚；(2) Cl^-的侵入及点蚀的形成，所以在合金腐蚀的初期阶段，其腐蚀速率呈下降趋势[22]。

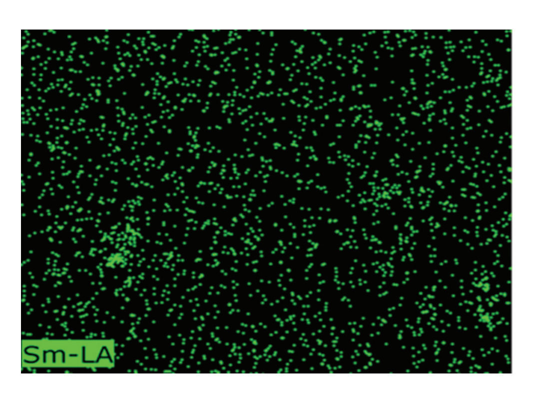


图4 Sm面扫描分布图

Fig.4 Element mapping image of Sm

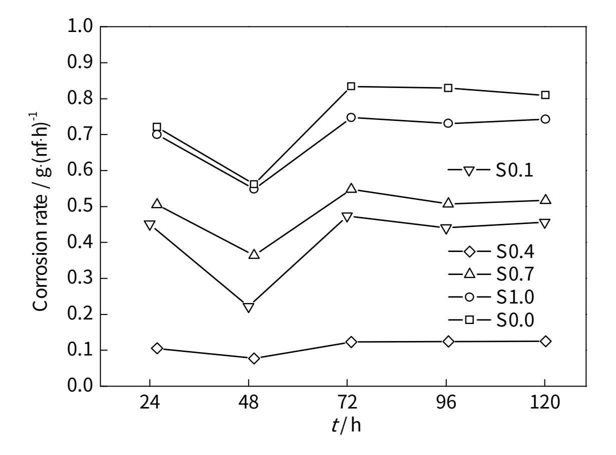


图5 AZ91D+x%Sm合金的腐蚀速率随腐蚀时间的变化

Fig.5 Corrosion rate of AZ91D+x%Sm alloy with corrosion time

3.3 极化曲线

图6为不同Sm含量的合金在5%NaCl溶液中的动电位极化曲线。由图6可知，加入Sm的合金相比于空白合金，其腐蚀电位向正方向偏移。主要有以下几个原因：(1) 根据金属学理论，两元素间电负性差值越大，结合力就越大，越易形成金属间化合物，由于Sm与Mg的电负性差 (0.04) 远小于Sm与Al的电负性差 (0.44)，因此当Sm加入AZ91合金中时，会优先与Al结合形成热力学稳定性好、高熔点(1500 ℃) 的Al_2Sm弥散颗粒质点，有利于提高合金的耐腐蚀性能。(2) Sm的加入可以在一定程度上抑制第二相的阴极作用。当Sm含量达到1.0%时，其腐蚀电位与未添加稀土Sm的合金接近，而添加0.4%Sm时，合金的腐蚀电位最正，最耐腐蚀。对图6极化曲线的数据进行Tafel拟合，结果如表2所示。合金中加入Sm后，其自腐蚀电流密度小于原始合金，而合金的腐蚀速率与自腐蚀电流密度呈正比关系，这也说明加Sm后的合金腐蚀速率小于空白合金的，因此加Sm有利于提高合金的耐腐蚀性。从热力学角度出发，自腐蚀电位可以反映合金的受腐蚀的难易程度，自腐蚀电位的提高，可以从一定程度上提高合金的耐腐蚀性能。如果合金的耐腐蚀性好或者所加的缓蚀剂效果好，则其阴阳极的Tafel斜率就较大。通过对比可知：AZ91DSm0.4的B_c、B_a明显大于其他合金。综上所述，AZ91DSm0.4的耐腐蚀性能最好。

3.4 腐蚀形貌

合金试样在5%NaCl溶液中浸泡1和3 d后，对

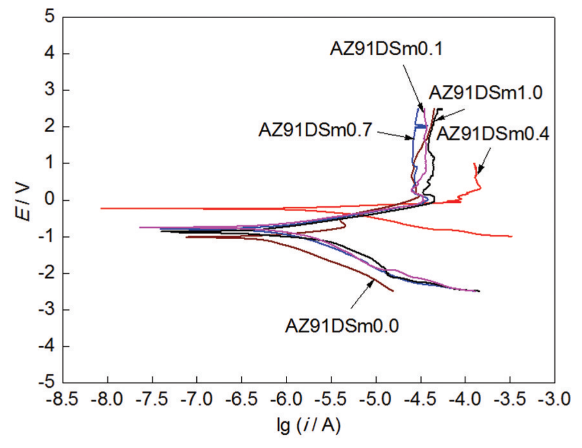


图6 Sm含量对AZ91D合金极化曲线的影响

Fig.6 Effect of Sm content on the polarization curves of AZ91D alloy

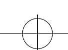




表2 Tafel拟合后的具体数值

Table 2 Specific values after Tafel fitting

Preparation method	B_a / mv	B_c / mv	I_{corr} / A·cm^{-2}	E_{corr} / V
Sm0.0	143.25	150.21	2.2653×10^{-6}	−0.9236
Sm0.1	230.21	287.25	1.6502×10^{-6}	−0.5623
Sm0.4	320.52	344.36	1.2623×10^{-6}	−0.3052
Sm0.7	207.36	214.23	1.9602×10^{-6}	−0.6089
Sm1.0	155.83	163.54	2.0032×10^{-6}	−0.7327

图7 AZ91D+x%Sm合金的腐蚀形貌

Fig.7 Corrosion morphologies of AZ91D+x%Sm alloy: (a) S0.0 alloy/1 d, (b) S0.0 alloy/3 d, (c) S0.4 alloy/1 d, (d) S0.4 alloy/3 d, (e) local amplification of block part in Fig.7a, (f) local amplification of block part in Fig.7b, (g) local amplification of block part in Fig.7d

其腐蚀形貌进行SEM分析，如图7所示。从图7a可以看出，S0.0合金在5%NaCl中浸泡1 d后就发生了点蚀，点蚀坑小且浅，受腐蚀面积小。图7c中，S0.4合金表面并没有发生明显的腐蚀。浸泡3 d后，S0.0合金表面出现了大范围的腐蚀，点蚀坑尺寸增加，数量增多，在有些地方点蚀坑已连接成片，呈河流花样式，腐蚀很严重，如图7b所示。而S0.4合金表面只是在边角地方出现了小范围的腐蚀，点蚀坑数量少。图7e~g分别为图7a，b和d中方框区域的局部放大图。在图7f中可得：S0.0合金经腐蚀后，在腐蚀区域，腐蚀液在纵向方向上的侵蚀深，蚀坑又大又深 (图中黑色部分为较深的腐蚀坑)，受腐蚀很严重。这可能是由于这些区域是杂质、析出相等聚集的地方，更容易发生腐蚀，Cl^-会更容易的先侵入进行腐蚀。与没有加Sm的合金相比较，其耐腐蚀性能有了明显的提高。

4 结论

(1) Sm能结合Al形成颗粒状的Al_2Sm和杆状的Al_3Sm，从而减少晶界处第二相的数量，使粗大连续网状分布的第二相呈不连续分布。

(2) 在AZ91D中添加少量的稀土Sm就可以明显地提高合金的耐腐蚀性能，合金的耐腐蚀性能随Sm含量的增多而先升高后降低。添加稀土Sm后AZ91D合金的耐腐蚀性顺序为：S0.4＞S0.1＞S0.7＞S1.0＞S0.0。其机理主要是：抑制第二相的阴极作用，提高合金的自腐蚀电位。

参考文献

[1] 唐定骧, 刘余九. 稀土金属材料 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2011

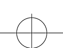
[2] Sungmo M. Corrosion behavior of PEO-treated AZ31 Mg alloy in chloride [J]. Org. Paper, 2013, 13(4): 120

[3] Qu L J, Li M Q. Microstructure and corrosion resistance of ultrasonic micro-arc oxidation biocoatings on magnesium alloy [J]. J. Adv. Ceram., 2013, 2(3): 227

[4] Yang W, Wang P. Microstructure and corrosion resistance of modified AZ31 magnesium alloy using microarc oxidation combined with electrophoresis process [J]. J. Wuhan Univ. Technol. Mater., 2013, 28(3): 612

[5] Altun H, Sen S. The effect of PVD coatings on the corrosion behaviour of AZ91 magnesium alloy [J]. Mater. Design, 2006, 27: 1174

[6] Wang D H, Bierwagen G P. Sol-gel coatings on metals for corrosion protection [J]. Prog. Org. Coat., 2009, 64: 32



[7] Correa P S, Malfatti C F, Azambuja D S. Corrosion behavior study of AZ91 magnesium alloy coated with methyltriethoxysilane doped with cerium ions [J]. Prog. Org. Coat., 2011, 72: 739

[8] 宋雨来. 稀土改性AZ91镁合金组织及腐蚀性能 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006

[9] Luo T J, Yang Y S. Corrosion properties and corrosion evolution of as-cast AZ91 alloy with rare earth yttrium [J]. Mater. Design, 2011, 32: 5043

[10] 樊昱, 吴国华, 高洪涛. La对AZ91D镁合金力学性能和腐蚀性能的影响 [J]. 金属学报, 2006, 42(1): 35

[11] 宋雨来, 刘耀辉. Ho对AZ91镁合金显微组织和力学性能的影响 [J]. 湖南大学学报, 2008, 35(3): 67

[12] 孟赢, 刘海峰, 佟国栋. Pr对AZ91压铸镁合金耐腐蚀性能的影响 [J]. 汽车工艺与材料, 2012, (10): 52

[13] 赵源华, 陈云贵. Nd和Ce对AZ91镁合金显微组织和腐蚀性能的影响 [J]. 特种铸造及有色合金, 2009, 29(1): 67

[14] 王娜. Nd对AZ91镁合金显微组织和耐腐蚀性能的影响 [J]. 材料研究学报, 2011, 25(2): 214

[15] 姚素娟. 钇对AZ91镁合金微观组织及腐蚀性能影响的研究 [J]. 中国稀土学报, 2007, 25(3): 329

[16] 王浩, 文九巴, 贺俊光. 微量稀土Sm对AZ80镁合金腐蚀性能的影响 [J]. 材料热处理学报, 2013, 34(4): 41

[17] Song G, Atrens A, Dargusch M. Influence of microstructure on the corrosion of diecast AZ91D [J]. Corros. Sci., 1988, 41(2): 249

[18] Song G, Atrens A. Understanding magnesium corrosion—a framework for improved alloy performance [J]. Adv. Eng. Mater., 2003, 5(12): 837

[19] 林翠. 金属材料在典型污染大气环境中初期腐蚀行为和机理研究 [D]. 北京科技大学, 2004

[20] Zhang J, Wang J, Qiu X, et al. Effect of Nd on the microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of die-cast Mg-4Al-based alloy [J]. J. Alloys. Compd., 2008, 464(1/2): 556

[21] 胡赓祥, 蔡珣. 材料科学基础 [M]. 第1版. 上海: 上海交通大学出版社, 2000: 37

[22] 吴道高, 颜世宏. 稀土Sm对AZ92镁合金耐腐蚀性能的影响 [J]. 稀有金属, 2013, 37(2): 199

